

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 22 027 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/05**  
B 01 J 27/057

21 Aktenzeichen: 101 22 027.8  
22 Anmeldetag: 7. 5. 2001  
43 Offenlegungstag: 23. 5. 2002

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Borgmeier, Frieder, Dr., 68163 Mannheim, DE

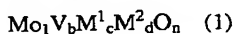
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidation von Propan
- 57 Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidation von Propan, bei dem man im Verlauf des Verfahrens den Gehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches an Wasserdampf verringert.

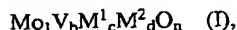
DE 101 22 027 A 1

DE 101 22 027 A 1

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidation von Propan in der Gasphase, bei dem man ein Propan, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Verdünnungsgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei erhöhter Temperatur über eine Multimetalloxidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I



- mit  
 $\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,  
 $\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,  
 $b = 0,01$  bis 1,  
 $c = > 0$  bis 1,  
 $d = > 0$  bis 1 und  
 $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, leitet und dabei das Propan partiell zu Acrylsäure oxidiert.
- [0002] Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, einem zur Herstellung von Polymerisaten bedeutenden Monomeren, durch heterogen katalysierte Partialoxidation von Propan an Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I sind allgemein bekannt (vgl. z. B. DE-A 101 19 933, DE-A 100 51 419, DE-A 100 46 672, DE-A 100 33 121, EP-A 962253, EP-A 895809, DE-A 198 35 247, EP-A 608838, WO 00/29105 und WO 00/29106).
- [0003] Gemeinsames Merkmal der im Stand der Technik gegebenen Lehren (vgl. z. B. EP-B 608838, Seite 4, Zeilen 39/40) und erzielten Ergebnisse ist, daß eine Mitverwendung signifikanter Mengen an Wasserdampf im Reaktionsgasausgangsgemisch sowohl für die Katalysatoraktivität als auch für die Selektivität der Acrylsäurebildung vorteilhaft ist.
- [0004] Nachteilig an dieser im Stand der Technik empfohlenen Verfahrensweise ist jedoch, daß bei den Verfahren der Gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure keine reine Acrylsäure sondern ein Produktgasgemisch erhalten wird, von dem die Acrylsäure abgetrennt werden muß.
- [0005] In typischer Weise enthält das Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Propan zu Acrylsäure neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein,  $\text{CO}_2$ , CO, Essigsäure und Propionsäure, aber auch die als Verdünnungsgase mitverwendeten Komponenten wie z. B. Wasserdampf, von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß, um zum reinen Produkt zu gelangen.
- [0006] Aufgrund der ausgeprägten Affinität von Acrylsäure zu Wasser (bei den in Babywindeln eingesetzten Superabsorbentien handelt es sich um Polymere auf Acrylsäurebasis) ist die vorgenannte Trennaufgabe um so aufwendiger, je mehr Wasserdampf bei der Gasphasenoxidation als Verdünnungsgas mitverwendet worden ist.
- [0007] Ein Beisein erhöhter Mengen an Wasserdampf fördert außerdem die unerwünschte Bildung von Propionsäure als Nebenprodukt, das sich infolge seiner Ähnlichkeit mit Acrylsäure von letzterer nur noch äußerst schwierig abtrennen läßt.
- [0008] Bevorzugt wäre daher ein Verfahren der heterogen katalysierten Partialoxidation von Propan zu Acrylsäure, das der Mitverwendung von Wasserdampf als Verdünnungsgas entweder gar nicht oder nur in einem verringerten Umfang bedarf und bei dem die Katalysatoraktivität und die Selektivität der Acrylsäurebildung trotzdem zu befriedigen vermögen.
- [0009] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidation von Propan in der Gasphase, bei dem man ein Propan, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Verdünnungsgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei erhöhter Temperatur über eine Multimetalloxidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I



- mit  
 $\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,  
 $\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,  
 $b = 0,01$  bis 1,  
 $c = > 0$  bis 1,  
 $d = > 0$  bis 1 und  
 $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, leitet und dabei das Propan partiell zu Acrylsäure oxidiert, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches während der Durchführung des Verfahrens wenigstens einmal so geändert wird, daß der im Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltene molare Menge an Propan, vor der Änderung enthaltene molare Anteil des Verdünnungsgases Wasserdampf nach der Änderung ein geringerer ist.
- [0010] Grundlage der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist der überraschende Befund, daß Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I ihre Fähigkeit, bei der katalytischen Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure im Beisein erhöhter Mengen an Wasserdampf als Verdünnungsgas die Acrylsäure mit erhöhter Aktivität und Selektivität zu bilden in wesentlichem Umfang beibehalten, wenn man im Reaktionsgasausgangsgemisch während einer gewissen Betriebsdauer, bezogen auf im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenes Propan, zunächst einen bestimmten Anteil an Wasserdampf mitverwendet und diesen Anteil anschließend verringert. D. h., auch nach der durchgeführten Verringe-

rung des Wasserdampfanteils im Reaktionsgasausgangsgemisch verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation des Propan bei ansonsten unveränderten Betriebsbedingungen mit einer höheren Selektivität der Acrylsäurebildung, als wenn die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation permanent mit dem geringeren Wasserdampfanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch durchgeführt worden wäre. Diese Aussage trifft auch dann zu, wenn man die Verringerung des Wasserdampfanteils soweit betreibt, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch nach der erfolgten Verringerung keinen Wasserdampf mehr enthält. 5

[0011] Üblicherweise wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Verringerung des Wasserdampfanteils wenigstens teilweise durch eine Erhöhung des Anteils der von Wasserdampf verschiedenen, beim erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendbaren, Verdünnungsgase ausgleichen. Der Ausgleich kann aber auch unterbleiben. Solche anderen Verdünnungsgase sind insbesondere molekularer Stickstoff, Kohlenoxide wie CO und CO<sub>2</sub>, aber auch Edelgase wie He oder Ar. Propan selbst kommt ebenfalls als Verdünnungsgas in Betracht. In diesem Fall wird man das Propan beim erfindungsgemäßen Verfahren in einer, bezogen auf die eingesetzte Menge an molekularem Sauerstoff, überstöchiometrischen Menge einsetzen. 10

[0012] Üblicherweise werden Gemische der vorgenannten Verdünnungsgase angewendet. Sie verhalten sich normalerweise beim erfindungsgemäßen Verfahren als inert. D. h., sie werden bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens chemisch im wesentlichen nicht verändert. 15

[0013] Selbstverständlich kann man bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise die molare Verringerung des Wasserdampfanteils durch eine äquivalente Erhöhung des molaren Anteils der von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgase auch vollständig ausgleichen oder sogar überkompensieren. Zweckmäßigerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren als Wasserdampfersatz molekularer Stickstoff verwendet. 20

[0014] In der Regel wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Reaktionstemperaturen von z. B. 200 bis 550°C, oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C durchgeführt. Selbstredend kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur vor der und nach der Verringerung des Wasserdampfanteils dieselbe sein. Sie kann aber auch nach der Verringerung des Wasserdampfanteils niedriger oder höher als vor der Verringerung des Wasserdampfanteils sein. 25

[0015] Der Arbeitsdruck (absolut) kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl 1 atm, weniger als 1 atm oder mehr als 1 atm betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 4 bar. Der Arbeitsdruck kann während des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl konstant gehalten als auch variiert werden. D. h., der Arbeitsdruck kann vor der erfindungsgemäßen Verringerung des Wasserdampfanteils größer oder kleiner als danach sein. 30

[0016] Natürlich kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die erfindungsgemäß erforderliche Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches auch z. B. periodisch aufeinanderfolgend mehrfach durchgeführt werden. D. h., nach einer gewissen Betriebsdauer mit erniedrigtem Wasserdampfanteil kann der Wasserdampfanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch für eine gewisse Zeit wieder erhöht und danach wieder gesenkt werden usw. 35

[0017] Als Sauerstoffquelle kann für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden. 40

[0018] An das für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Propan werden keine besonders hohen Ansprüche in Bezug auf seine Reinheit gestellt. Auch Propan als Begleiter enthaltendes Propan kann für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet werden. In typischer Weise bewegt sich die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches für das erfindungsgemäße Verfahren innerhalb des folgenden Rahmens (molare Verhältnisse): 45

Propan : Sauerstoff : H<sub>2</sub>O : sonstige Verdünnungsgase =  
1 : (0,1-10) : (0-50) : (0-50) .

[0019] Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (0,5-5) : (1-30) : (0-30). 50

[0020] Erfindungsgemäß zweckmäßig liegt das vorgenannte Verhältnis vorab der Verringerung des Wasserdampfanteils im Bereich A = 1 : (0,1-10) : (0,1-50) : (0-50), und nach der Verringerung des Wasserdampfanteils im Bereich B = 1 : (0,1-10) : (0-30) : (0-30). 55

[0021] Erfindungsgemäß bevorzugt umfaßt der Bereich A die molaren Verhältnisse 1 : (0,5-5) : (2-30) : (0-30), und der Bereich B die molaren Verhältnisse 1 : (0,5-5) : (0-20) : (0-30). 60

[0022] Die vorgenannten Bereiche gelten insbesondere dann, wenn als sonstige Verdünnungsgase überwiegend molekularer Stickstoff eingesetzt wird. Während der Anwendung des Zusammensetzungsbereiches A für das Reaktionsgasausgangsgemisch beträgt die Reaktionstemperatur beim erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßig 250 bis 550°C und während der Anwendung des Zusammensetzungsbereiches B für das Reaktionsgasausgangsgemisch beträgt die Reaktionstemperatur beim erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßig ebenfalls 250 bis 550°C. 65

[0023] Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie die im gewürdigten Stand der Technik beschriebenen Verfahrensweisen durchgeführt werden. D. h., das Katalysatorbett kann sowohl ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein. 70

[0024] Dabei können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I sowohl als solche (z. B. zu Pulver oder zu Splitt zerkleinert) oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. 75

[0025] Die Herstellung von für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Multimetalloxidmassen I kann dem eingangs gewürdigten Stand der Technik entnommen werden. Je nach angewandtem Herstellungsverfahren kann die Struktur des resultierenden Multi-metalloids eher amorph (wie z. B. in der WO 00/29105 und in der WO 00/29106 beschrieben) oder eher kristallin (wie z. B. in der EP-A 608838, der EP-A 962253, der EP-A 895809 und der DE-A 198 35 247 beschrieben) sein. 80

[0026] Die Herstellung erfolgt dabei in der Regel so, daß bei Normaldruck (1 atm) aus Quellen (Ausgangsverbindungen) der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmassen ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch erzeugt und dieses anschließend durch thermische Behandlung unter oxidierender (z. B. Luft), reduzierender, inerte (z. B. N<sub>2</sub>) oder reduzierten Druck aufweisender Atmosphäre in ein aktives Oxid überführt wird. 85

[0027] Selbstverständlich können für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch die auf hydrothermale Weg herge-

stellten Multimetalloxidmassen I der DE-A 100 33 121 verwendet werden.

[0028] Die Formung der Multimetalloxidmassen I zu für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Katalysatorformkörpern kann z. B. so wie in der DE-A 101 18 814 und in der DE-A 101 19 933 beschrieben erfolgen.

[0029] Erfindungsgemäß bevorzugt werden als Multimetalloxidmassen I solche eingesetzt, in denen  $M^1 = \text{Te}$ . Ferner sind für das erfindungsgemäße Verfahren solche Multimetalloxidmassen I günstig, bei denen  $M^2 = \text{Nb, Ta, W}$  und/oder Titan ist. Vorzugsweise ist  $M^2 = \text{Nb}$ . Der stöchiometrische Koeffizient  $b$  der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen I beträgt mit Vorteil 0,1 bis 0,6. In entsprechender Weise beläuft sich der Vorzugsbereich für den stöchiometrischen Koeffizienten  $c$  auf 0,01 bis 1 bzw. auf 0,05 bis 0,4 und günstige Werte für  $d$  betragen 0,01 bis 1 bzw. 0,1 bis 0,6. Besonders günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen I sind solche, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten  $b$ ,  $c$  und  $d$  simultan in den vorgenannten Vorzugsbereichen liegen. Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien sind jene, die in den Schriften des eingangs zitierten Standes der Technik offenbart sind.

[0030] Ferner werden für das erfindungsgemäße Verfahren diejenigen Multimetalloxidmassen I bevorzugt eingesetzt, deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe  $h$  und  $i$  aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  $22,2 \pm 0,5^\circ$  ( $h$ ) und  $27,3 \pm 0,5^\circ$  ( $i$ ) liegen. Die Halbwertsbreite dieser Beugungsreflexe kann dabei sehr klein oder auch sehr ausgeprägt sein.

[0031] Besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Multimetalloxidmassen I, deren Röntgendiffraktogramm zusätzlich zu den Beugungsreflexen  $h$  und  $i$  einen Beugungsreflex  $k$  aufweist, dessen Scheitelpunkt bei  $28,2 \pm 0,5^\circ$  ( $k$ ) liegt.

[0032] Unter letzteren sind wiederum jene erfindungsgemäß bevorzugt, bei denen der Beugungsreflex  $h$  innerhalb des RöntgendiffraktoGRAMMS der intensitätsstärkste ist sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist, die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes  $i$  und des Beugungsreflexes  $k$  gleichzeitig jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt und die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes  $k$  und die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes  $i$  die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der  $R$  das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist. Bevorzugt weist das Röntgendiffraktogramm dieser Multimetalloxide I keinen Beugungsreflex auf, dessen Maximum bei  $2\Theta = 50 \pm 0,3^\circ$  liegt.

[0033] Unter diesen Multimetalloxidmassen I sind wiederum jene für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft, für die gilt  $0,67 \leq R \leq 0,75$  und ganz besonders bevorzugt sind jene für die gilt  $R = 0,70$  bis  $0,75$  bzw.  $R = 0,72$ .

[0034] Die Herstellung von Multimetalloxidmassen I, die einen Beugungsreflex  $i$  und einen Beugungsreflex  $k$  mit einer Halbwertsbreite  $\leq 1^\circ$  aufweisen und die gleichzeitig die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen und gegebenenfalls keinen Beugungsreflex aufweisen dessen Maximum bei  $2\Theta = 50 \pm 0,3^\circ$  liegt, kann wie in den Schriften DE-A 101 18 814 und DE-A 101 19 933 beschrieben erfolgen.

[0035] Es handelt sich dabei um Multimetalloxidmassen I, die ausweislich ihres Beugungsreflexes  $i$  die sogenannte  $i$ -Phase enthalten. Eine andere kristalline Phase, in der Multimetalloxidmassen I auftreten können, ist z. B. die sogenannte  $k$ -Phase. Sie weist sich aus durch das Vorhandensein der Beugungsreflexe  $h$  und  $k$  und durch ein Vorhandensein eines Beugungsreflexes mit einer Maximumlage bei  $50 \pm 0,3^\circ$ .

[0036] Ein gezieltes Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I, in denen der  $i$ -Phasen Anteil dominiert, offenbaren z. B. die Schriften JP-A 11-43314, DE-A 101 18 814, DE-A 101 19 933 und die ältere Anmeldung DE-A 100 46 672, in welchen die relevanten Multimetalloxidmassen I als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen sowie als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan bzw. Propen zu Acrylsäure empfohlen werden.

[0037] Danach wird in an sich bekannter, in den meisten zitierten Schriften des Standes der Technik offenbarter, Weise (z. B. auch so wie in der älteren Anmeldung DE-A 100 33 121 beschrieben) zunächst eine Multimetalloxidmasse der Stöchiometrie (I) erzeugt, die ein Gemisch aus  $i$ -Phase und anderen Phasen (z. B.  $k$ -Phase) ist. In diesem Gemisch kann der Anteil an  $i$ -Phase z. B. dadurch erhöht werden, daß man die anderen Phasen, z. B. die  $k$ -Phase, unter dem Mikroskop ausliest, oder die Multimetalloxidaktivmasse mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z. B. wäßrige Lösungen organischer Säuren (z. B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganischer Säuren (z. B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I mit ausgeprägtem  $i$ -Phasen Anteil.

[0038] In weniger systematischer Weise sind erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen I mit ausgeprägtem  $i$ -Phasen Anteil durch die in der DE-A 198 35 247 publizierte Herstellweise zugänglich. Danach wird von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von  $350$  bis  $700^\circ\text{C}$  bzw.  $400$  bis  $650^\circ\text{C}$  oder  $400$  bis  $600^\circ\text{C}$  thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerte Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z. B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerte Atmosphäre, d. h., z. B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck erfolgen.

[0039] Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.

[0040] Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) bei einer Temperatur von  $150$  bis  $400^\circ\text{C}$  bzw.  $250$  bis  $350^\circ\text{C}$ . Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von  $350$  bis  $700^\circ\text{C}$  bzw.  $400$  bis  $650^\circ\text{C}$  oder  $400$  bis  $600^\circ\text{C}$  fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse

vor ihrer thermischen Behandlung zunächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

[0041] Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen im Rahmen der Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I kann ganz generell in trockener oder in nasser Form erfolgen.

[0042] Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniert (thermischen Behandlung) unterworfen.

[0043] Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen Mischung und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühzutrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung handelt.

[0044] Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden.

[0045] Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z. B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

[0046] Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z. B. Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid ( $V_2O_5$ ), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid ( $VCl_4$ ) und Vanadinoxyhalogenide wie  $VOCl_3$ . Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

[0047] Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie  $TeCl_2$ , aber auch Tellursäuren wie Orthotellursäure  $H_6TeO_6$ .

[0048] Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie  $SbCl_3$ , Antimonoxide wie Antimontrioxid ( $Sb_2O_3$ ), Antimonsäuren wie  $HSb(OH)_6$ , aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat  $(SbO)_2SO_4$ .

[0049] Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid ( $Nb_2O_5$ ), Nioboxidhalogenide wie  $NbOCl_3$ , Niobhalogenide wie  $NbCl_5$ , aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

[0050] Bezüglich aller anderen möglichen Elemente  $M^2$  kommen als erfindungsgemäß geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

[0051] Ferner kommen als Ausgangsverbindungen für die Erstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen I auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

[0052] Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B.: solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

[0053] Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I können als solche [z. B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

[0054] Die Formung zu Formkörpern kann z. B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der älteren Anmeldung DE-A 10 05 1419 beschrieben wird.

[0055] Die für die erfindungsgemäß einzusetzenden Multimetalloxidmassen I zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D. h., sie greifen in den Ablauf der katalytischen Gasphasenoxidation des Propans zu Acrylsäure, die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

[0056] Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

[0057] Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgetragenen Aktivmassenschale bedingt.

[0058] Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit  $R_z$  des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200  $\mu m$ , oft im Bereich von 20 bis 100  $\mu m$  (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

[0059] Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamt volumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen  $\leq 1$  Vol.-%).

[0060] Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000  $\mu m$ . Sie kann aber auch 50 bis 700  $\mu m$ , 100 bis 600  $\mu m$  oder 150 bis 400  $\mu m$  betragen.

Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , 100 bis 500  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 300  $\mu\text{m}$ .

[0061] Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm  $\times$  3 mm  $\times$  4 mm oder von 5 mm  $\times$  3 mm  $\times$  2 mm (Außendurchmesser  $\times$  Länge  $\times$  Innendurchmesser).

[0062] Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man aktive Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc.

[0063] Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500  $\mu\text{m}$  eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50% der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20  $\mu\text{m}$  passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50  $\mu\text{m}$  weniger als 10% beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längsausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

D ( $\mu\text{m}$ )	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D ( $\mu\text{m}$ )	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

[0064] Dabei sind:

D = Durchmesser des Korns,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $\geq D$  ist und

y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $< D$  ist.

[0065] Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 29 09 671, sowie der in der DE-A 100 51 419 offenbarten Verfahrensprinzips. D. h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel  $\geq 0^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ , meist  $\geq 30^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ ; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittellachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z. B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z. B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

[0066] Bei Bedarf passiert der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

[0067] Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie  $\text{N}_2$  oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

[0068] Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der

Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 29 09 671 und in der DE-A 100 51 419.

[0069] Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trocknen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trocknen durchgeführt werden.

[0070] Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

[0071] Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlten aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.

[0072] Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden.

[0073] Als eine solche feinteilige Vorläufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.

[0074] Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorläufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.

[0075] Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetalloxidmassen I auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetalloxidmasse I, als auch von feinteiliger Vorläufermasse einer Multimetalloxidmasse I erfolgen.

[0076] Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längsausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm × 3 mm × 4 mm oder von 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser).

[0077] Selbstredend kommen für das erfindungsgemäße Verfahren für die Geometrie der zu verwendenden Multimetalloxidmassen I auch all jene der DE-A 101 01 695 in Betracht.

[0078] Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendenden Multimetalloxidmassen I ein Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf Cu-K $\alpha$ -Strahlung), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 $\Theta$ ) 22,2 ± 0,4° (h), 27,3 ± 0,4° (i) und 28,2 ± 0,4° (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,
- die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Bezeichnung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt.

[0079] Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 198 35 247, sowie die in der DE-A 100 51 419 und DE-A 100 46 672 niedergelegte Definition.

[0080] D. h., bezeichnet A<sup>1</sup> den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B<sup>1</sup> in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2 $\Theta$ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte



- Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt  $A^1$  und  $B^2$  in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt  $A^1$  und bezeichnet  $C^1$  den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt  $A^1$  senkrecht zur  $2\Theta$ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte  $B^1$  und  $B^2$  verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts  $A^1C^1$ , der sich vom Scheitelpunkt  $A^1$  zum Punkt  $C^1$  erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der  $2\Theta$  Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.
- [0081] Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten  $H^1$  und  $H^2$  ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts  $A^1C^1$  eine Parallele zur  $2\Theta$ -Achse zieht, wobei  $H^1$ ,  $H^2$  den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von  $A^1$  meinen.
- [0082] Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Fig. 6 in der DE-A 100 46 672.
- [0083] Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm vorteilhafter erfindungsgemäß zu verwendender Multimetalloxidmassen I in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln ( $2\Theta$ ) liegen:
- $9,0 \pm 0,4^\circ$  (l),
  - $6,7 \pm 0,4^\circ$  (o) und
  - $7,9 \pm 0,4^\circ$  (p).
- [0084] Günstig ist es, wenn das Röntgendiffraktogramm der katalytisch aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkte bei folgendem Beugungswinkel ( $2\Theta$ ) liegt:
- $45,2 \pm 0,4^\circ$  (q).
- [0085] Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetalloxidaktivmassen (I) auch noch die Reflexe
- $29,2 \pm 0,4^\circ$  (m) und  $35,4 \pm 0,4^\circ$  (n).
- [0086] Enthält die katalytisch aktive Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) k-Phase, enthält ihr Röntgendiffraktogramm in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln ( $2\Theta$ ) liegen:
- $36,2 \pm 0,4^\circ$  und
  - $50,0 \pm 0,4^\circ$ .
- [0087] Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:
- i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;
  - l: 1 bis 30;
  - m: 1 bis 40;
  - n: 1 bis 40;
  - o: 1 bis 30;
  - p: 1 bis 30 und
  - q: 5 bis 60.
- [0088] Enthält das Röntgendiffraktogramm von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel  $\leq 1^\circ$ .
- [0089] Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall ( $2\Theta$ ):  $0,02^\circ$ , Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr).
- [0090] Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) beträgt vielfach 1 bis  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET-Oberfläche, Stickstoff).
- [0091] Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren frisch hergestellte erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatoren zunächst einem Reaktionsgasausgangsgemisch ausgesetzt, das einen erhöhten Wasserdampfanteil, bezogen auf enthaltenes Propan, aufweist (d. h., im Zusammensetzungsbereich A liegt).
- [0092] Wird das erfindungsgemäße Verfahren als Festbetttoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.
- [0093] Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Rohrbündelreaktoren offenbaren z. B. die Schriften EP-A 700714 und EP-A 700893. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propan kann beim erfindungsgemäßen Verfahren z. B. 10 bis  $500 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$  betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 100 bis  $10000 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ , vielfach im Bereich 500 bis  $5000 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ .
- [0094] Das Reaktionsgasausgangsgemisch kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der die Katalysatoren enthaltenden Reaktionszone auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt werden.
- [0095] Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ , Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.



[0096] Da durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise sowohl die im Produktgasgemisch enthaltene Menge an Wasserdampf als auch die Nebenproduktbildung an Essig- und Propionsäure beschränkt wird, kann diese Abtrennung so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

[0097] D. h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure z. B. durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z. B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z. B. in der DE-A 199 24 532 beschrieben ist.

[0098] Das dabei resultierende Acrylsäurekondensat kann dann z. B. durch fraktionierte Kristallisation (z. B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

[0099] Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan und gegebenenfalls nicht umgesetztes Propen. Dieses kann aus dem Restgasgemisch z. B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z. B. durch selbiges durchleiten), dass das Propan und gegebenenfalls Propen bevorzugt zu absorbieren vermag.

[0100] Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propan und gegebenenfalls Propen wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Selbstverständlich kann die Acrylsäure aber auch nach der in der DE-A 100 59 122 beschriebenen Verfahrensweise aus dem Produktgasgemisch abgetrennt werden.

[0101] Bemerkenswert am erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß es bei vermindertem Wasserdampfbedarf hohe Selektivitäten der Acrylsäurebildung ermöglicht.

[0102] Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I auch in mit feinteiligen, z. B. kolloidalen, Materialien wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0103] Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdüner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D. h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z. B. 6 (Verdüner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdüner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdüner kann vor und/oder nach der Calcination erfolgen. Erfolgt die Einarbeitung vor der Calcination, muß der Verdüner so gewählt werden, daß er bei der Calcination als solches im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z. B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

[0104] Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbrauchte Katalysatoren können durch Beschicken mit sauerstoffhaltigen Gasen, z. B. Luft oder an Sauerstoff anreicherte oder angereicherte Luft, denen auch Wasserdampf zugesetzt sein kann, bei Temperaturen  $\leq$  Reaktionstemperatur mehrfach regeneriert werden.

#### Beispiele

##### A) Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxid-I-Katalysators

[0105] In 44,6 l Wasser wurden bei 80°C in einem Edelstahlbehälter unter Rühren 1287,25 g Ammoniummetavanadat (77,5 Gew.-%  $V_2O_5$ , Fa. G.f.E., DE-Nürnberg) gelöst. Es entstand eine klare gelbliche Lösung. Diese Lösung wurde auf 60°C abgekühlt und dann nacheinander in der genannten Reihenfolge unter Aufrechterhaltung der 60°C zunächst 1683,75 g Tellursäure (99 Gew.-%  $H_6TeO_6$ , Fa. Fluka) und dann 5868,0 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-%  $MoO_3$ , Fa. Starck) eingerührt. Es entstand eine tiefrote Lösung A. In einem zweiten Edelstahlbehälter wurden bei 60°C in 8,3 l Wasser 1599,0 g Ammoniumnioboxalat (21,1 Gew.-% Nb, Fa. Starck, DE-Goslar) zu einer Lösung B gelöst. Die beiden Lösungen A und B wurden auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur miteinander vereinigt, wobei die Lösung B in die Lösung A eingerührt wurde. Das Einrühren erfolgte kontinuierlich innerhalb eines Zeitraums von 10 Minuten. Es entstand eine orange gefärbte wäßrige Suspension.

[0106] Diese Suspension wurde anschließend sprühgetrocknet ( $T_{\text{Vorlagebehälter}} = 30^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ein}} = 240^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{aus}} = 110^\circ\text{C}$ , Trocknungsdauer: 1,5 h, Sprühturm der Fa. Nipolosa). Das anfallende Sprühtgut war ebenfalls orange gefärbt. In das Sprühtgut wurde 1 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-%  $< 24 \mu\text{m}$ , max. 10 Gew.-%  $> 24 \mu\text{m}$  und  $< 48 \mu\text{m}$ , max. 5 Gew.-%  $> 48 \mu\text{m}$ , BET-Oberfläche: 6 bis  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ) eingemischt.

[0107] Das resultierende Gemisch wurde zu Hohlzylindern (Ring) der Geometrie 16 mm  $\times$  2,5 mm  $\times$  8 mm (Außendurchmesser  $\times$  Höhe  $\times$  Innendurchmesser) so kompaktiert (verpreßt), daß die resultierende Seitendruckfestigkeit der Ringe ca. 10 N betrug.

[0108] 200 g dieser Ringe wurden in zwei Portionen zu jeweils 100 g nacheinander in einem Drehkugelfofen gemäß Fig. 1 calciniert (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom). Dazu wurde der Drehkugelfofeninhalt unter einem Luftstrom von 50 Nl/h mit linearer Heizrampe innerhalb von 27,5 min. von 25°C auf 275°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Aufrechterhaltung des Luftstroms für 1 h gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 32,5 min. mit linearer Heizrampe von 275°C auf 600°C aufgeheizt, wobei der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 Nl/h ersetzt wurde. Die 600°C und der Stickstoffstrom wurden für 2 h aufrechterhalten und der gesamte Ofen anschließend durch sich selbst überlassen unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstroms auf 25°C abkühlen lassen. Es resultierten schwarze Tabletten der Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,15}Nb_{0,11}O_x$ .

[0109] In einer Retsch-Mühle wurden die Tabletten trocken auf eine Korngröße  $< 100 \mu\text{m}$  aufgemahlen. 150 g des aufgemahlenen Materials wurden in 1500 ml einer 10 gew.-%igen wäßrigen  $HNO_3$ -Lösung während 7 h bei 70 W unter Rückfluß gerührt, der Feststoff aus der resultierenden Aufschlämme abfiltriert und mit Wasser nitratfrei gewaschen.

Der Filterkuchen wurde über Nacht unter Luft bei 110°C in einem Muffelofen getrocknet. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,27}\text{Te}_{0,12}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_x$ .

- [0110] 75 g des erhaltenen Aktivmassenpulvers wurden auf 300 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2–3,2 mm (Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porengeamt volumen des Trägers  $\leq 1$  Vol.-% bezogen auf das Trägergesamt volumen;  $R_z = 45 \mu\text{m}$ ) aufgebracht. Dazu wurden die Trägerkörper in einer Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 NI/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 30 ml eines Gemisches von Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1 : 3) auf die Trägerkörper gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke aber unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulverauffdosierung wurde der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.
- [0111] Nach Abschluß der Beschichtung wurden die beschichteten Trägerkörper während 16 Stunden bei 120°C im Umlufttrockenschrank (Firma Binder, DE, Innenvolumen 53 l) getrocknet. Glycerin wurde durch eine sich daran anschließende zweistündige Wärmebehandlung bei 15000 unter Luft entfernt. Es wurde ein erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysator S mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil erhalten.

## B) Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und eines Vergleichsverfahrens

- [0112] Jeweils 35 g von frisch hergestelltem Schalenkatalysator S wurden in einen Einzelrohrreaktor eingebaut (Rohrlänge: 140 cm, Innendurchmesser: 8,5 mm, Außendurchmesser: 60 mm, V2A Stahl, Katalysatorschüttlänge: 54,5 cm, zusätzlich zum Anwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches eine 30 cm lange Vorschüttung aus Steatitkugeln der Fa. Ceramtec (2,2–3,2 mm Durchmesser), weiterhin war das Reaktionsrohr mit den selben Steatitkugeln nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt), der durch elektrische Heizmatten beheizt wurde. Bei einer Mattentemperatur von 350°C wurde der Schalenkatalysator an Luft in den Rohrreaktor eingebaut.

- [0113] Danach wurden in vier voneinander unabhängigen Versuchen W, X, Y und Z vier frische Rohrreaktorkatalysatorfüllungen während 48 h bei einer Heizmattentemperatur von 350°C mit den nachfolgenden Reaktionsgasausgangsgemischen W, X, Y und Z beschickt:

W: 3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 40 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 46,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ;

X: 3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 40 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 46,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Y: 3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 70 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 16,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Z: 3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 86,7 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 0 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ .

- [0114] Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüttvolumen) betrug in allen Fällen 2,4 s. Der Arbeitsdruck betrug in allen Fällen 2 bar absolut.

[0115] Im Abschluß an die 48 h wurden die Reaktionsrohre unter Beibehalt der Verweilzeit mit den nachfolgenden Reaktionsgasausgangsgemischzusammensetzungen weiter beschickt und dabei nach einer weiteren Betriebsdauer von 4 h die nachfolgenden Ergebnisse (bei einfachem Reaktionsrohrdurchgang) erzielt ( $T_M$  = angewandte Heizmattentemperatur):

W (erfindungsgemäß):

3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 86,7 Vol.-%

$\text{N}_2$ , 0 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

$T_M = 390^\circ\text{C}$ ,

- Umsatz an Propan bei einmaligem Reaktionsrohrdurchgang ( $U_p$ ): 25 mol.-%,  
Selektivität  $S_{AS}$  der Acrylsäurebildung bei einmaligem Reaktionsrohrdurchgang: 50 mol.-%.

[0116] Z (Vergleich zu W):

3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 86,7 Vol.-%

$\text{N}_2$ , 0 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

- $T_M = 390^\circ\text{C}$ ,

$U_p = 25$  mol.-%,

$S_{AS} = 40$  mol.-%.

[0117] X (erfindungsgemäß):

3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 70 Vol.-%

- $\text{N}_2$ , 16,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

$T_M = 370^\circ\text{C}$ ,

$U_p = 25$  mol.-%,

$S_{AS} = 70$  mol.-%.

[0118] Y (Vergleich zu X):

- 3,3 Vol.-% Propan, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 70 Vol.-%

$\text{N}_2$ , 16,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

$T_M = 385^\circ\text{C}$ ,

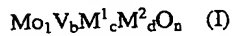
$U_p = 25$  mol.-%,

$S_{AS} = 50$  mol.-%.

- [0119] Die erzielten Ergebnisse weisen die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise aus.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidation von Propan in der Gasphase, bei dem man ein Propan, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Verdünnungsgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei erhöhter Temperatur über eine Multimetalloxidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,

$\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,

$b = 0,01$  bis 1,

$c = > 0$  bis 1,

$d = > 0$  bis 1 und

$n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

leitet und dabei das Propan partiell zu Acrylsäure oxidiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches während der Durchführung des Verfahrens wenigstens einmal so geändert wird, daß der im Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltene molare Menge an Propan, vor der Änderung enthaltene Anteil des Verdünnungsgases Wasserdampf nach der Änderung ein geringerer ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionsgasausgangsgemisch vor der Änderung seiner Zusammensetzung folgende molaren Verhältnisse vorliegen:

Propan : Sauerstoff :  $\text{H}_2\text{O}$  : sonstige Verdünnungsgase = 1 : (0,1–10) : (0,1–50) : (0–50).

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionsgasausgangsgemisch nach der Änderung seiner Zusammensetzung folgende molaren Verhältnisse vorliegen:

Propan : Sauerstoff :  $\text{H}_2\text{O}$  : sonstige Verdünnungsgase = 1 : (0,1–10) : (0–30) : (0–30).

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur vor der Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches 250 bis 550°C beträgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

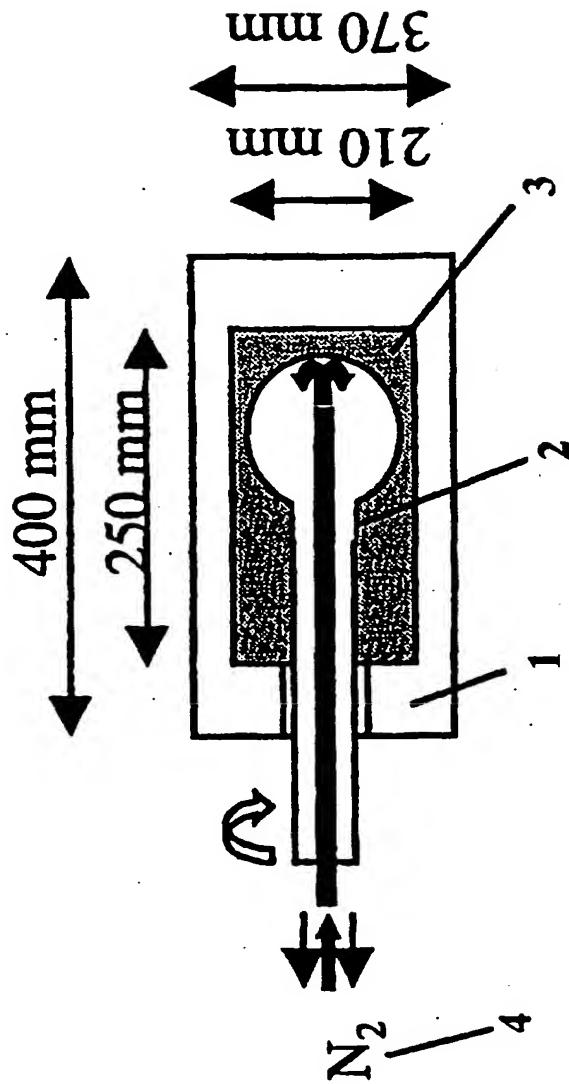


Fig. 1

9a

Preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane

- 5 The present invention relates to a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane in the gas phase, in which a reaction gas starting mixture containing propane, molecular oxygen and at least one diluent gas is passed at elevated temperatures over a multimetal  
10 oxide material having the stoichiometry I



where

- 15  $\text{M}^1$  is Te and/or Sb,  
 $\text{M}^2$  is at least one of the elements from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,  
20 b is from 0.01 to 1,  
c is from > 0 to 1,  
d is from > 0 to 1 and  
n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),  
25 and the propane is thereby partially oxidized to acrylic acid.

- Processes for the preparation of acrylic acid, a monomer important for the preparation of polymers, by heterogeneously  
30 catalyzed partial oxidation of propane over multimetal oxide materials having the stoichiometry I are generally known (cf. for example DE-A 10119933, DE-A 10051419, DE-A 10046672, DE-A 10033121, EP-A 962253, EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 608838, WO 00/29105 and WO 00/29106).

- 35 A common feature of the prior art (cf. for example EP-B 608838, page 4, lines 39/40) and the results obtained therein is that the presence of significant amounts of steam in the reaction gas starting mixture is advantageous both for the catalyst activity  
40 and for the selectivity with respect to the acrylic acid formation.

- However, the disadvantage of this procedure recommended in the prior art is that the processes from the gas-phase catalytic  
45 oxidative preparation of acrylic acid give not pure acrylic acid

but a product mixture from which the acrylic acid has to be separated off.

Typically, the product gas mixture of a heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of propane to acrylic acid contains, in addition to unconverted propane, secondary components such as propene, acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, acetic acid and propionic acid, as well as the components present as diluent gases, e.g. steam, from which the acrylic acid has to be separated off in order to obtain the pure product.

Owing to the pronounced affinity of acrylic acid to water (the superabsorbers used in babies' diapers are polymers based on acrylic acid), the abovementioned separation task is all the more complicated the larger the amount of steam which was present as diluent gas in the gas-phase oxidation.

The presence of large amounts of steam also promotes the undesired formation of propionic acid as a byproduct, which, owing to its similarity to acrylic acid, can be separated from the latter only with extreme difficulty.

A process for the heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane to acrylic acid which requires the presence of steam as a diluent gas only in a small amount, if at all, and in which the catalyst activity and the selectivity with respect to the acrylic acid formation are nevertheless satisfactory would therefore be preferable.

Accordingly, we have found a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane in the gas phase, in which a reaction gas starting mixture containing propane, molecular oxygen and at least one diluent gas is passed at elevated temperatures over a multimetal oxide material having the stoichiometry I



where

- 40
- M<sup>1</sup> is Te and/or Sb,  
M<sup>2</sup> is at least one of the elements from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,  
45 b is from 0.01 to 1,  
c is from > 0 to 1,  
d is from > 0 to 1 and

n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),

and the propane is thereby partially oxidized to acrylic acid, wherein the composition of the reaction gas starting mixture is changed at least once while the process is being carried out, in such a way that the molar proportion of the diluent gas steam contained in the reaction gas starting mixture before the change and relative to the molar amount of propane contained in the reaction gas starting mixture is lower after the change.

The novel procedure is based on the surprising finding that multimetal oxide materials having the stoichiometry I substantially retained their ability to form acrylic acid with high activity and selectivity in the catalytic gas-phase oxidation of propane to acrylic acid in the presence of large amounts of steam as diluent gas if first a specific proportion of steam is present in the reaction gas starting mixture for a specific operating time, based on propane contained in the reaction gas starting mixture, and this proportion is then reduced, i.e. the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane under otherwise unchanged operating conditions takes place with higher selectivity with respect to the acrylic acid formation even after the reduction of the proportion of steam in the reaction gas starting mixture than if the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation were to have been carried out continuously with the lower proportion of steam in the reaction gas starting mixture. This statement is also true when the reduction in the proportion of steam is carried out to such an extent that the reaction gas starting mixture no longer contains any steam after the reduction.

In the novel process, the reduction in the proportion of steam is usually at least partly compensated by increasing the proportion of diluent gases other than steam which are present in the novel process. However, the compensation can also be omitted. Such other diluent gases are in particular molecular nitrogen, oxides of carbon, such as CO and CO<sub>2</sub>, as well as noble gases, such as He or Ar. Propane itself is also suitable as a diluent gas. In this case, the propane is used in the novel process in a superstoichiometric amount, based on the amount of molecular oxygen used.



Usually, mixtures of the abovementioned diluent gases are used. They are usually inert in the novel process, i.e. they undergo substantially no chemical change when the novel process is carried out.

5

In the novel procedure, the molar reduction in the proportion of steam can of course also be completely compensated or even overcompensated by an equivalent increase in the molar proportion of inert diluent gases other than steam. In the novel process, 10 molecular nitrogen is expediently used as a steam substitute.

As a rule, the novel process is carried out at reaction temperatures of, for example, 200 to 550°C or from 230 to 480°C or from 300 to 440°C. In the novel process, the temperature before 15 and after the reduction in the proportion of steam can of course be the same. However, it may also be lower or higher after the reduction in the proportion of steam than before the reduction in the proportion of steam.

20 The operating pressure (absolute) in the novel process may be 1 atm, less than 1 atm or more than 1 atm. Operating pressures typical according to the invention are from 1.5 to 10, frequently from 1.5 to 4, bar. The operating pressure may be either kept constant or varied during the novel process, i.e. the operating 25 pressure may be higher or lower before the novel reduction in the proportion of steam than thereafter.

In the novel process, the change, required according to the invention, in the composition of the reaction gas starting 30 mixture can of course also be carried out, for example, periodically several times in succession, i.e. after a specific operating time with a reduced proportion of steam, the proportion of steam in the reaction gas starting mixture can be increased again for a specific time and then reduced again, etc.

35

Pure oxygen, air or air enriched in oxygen or depleted in oxygen may be used as an oxygen source for the novel process.

The propane to be used for the novel process does not have to 40 meet any particularly high requirements with regard to its purity. Propane containing propene as an impurity may also be used for the novel process. Typically, the composition of the reaction gas starting mixture for the novel process is within the following range (molar ratios):

45

5

Propane : oxygen : H<sub>2</sub>O : other diluent gases =  
1 : (0.1-10) : (0-50) : (0-50).

The abovementioned ratio is preferably 1:(0.5-5):(1-30):(0-30).

5

According to the invention, the abovementioned ratio is expediently in the range A = 1 : (0.1-10):(0.1-50):(0-50) before the reduction in the proportion of steam and in the range B = 1 : (0.1-10):(0-30):(0-30) after the reduction in the proportion of  
10 steam.

According to the invention, the range A preferably comprises the molar ratios 1 : (0.5-5):(2-30):(0-30) and the range B the molar ratios 1 : (0.5-5):(0-20):(0-30).

15

The abovementioned ranges apply in particular when predominantly molecular nitrogen is used as other diluent gases. The reaction temperature in the novel process is expediently from 250 to 550°C during the use of the composition range A for the reaction gas  
20 starting mixture and is expediently likewise from 250 to 550°C during the use of the composition range B for said mixture.

Otherwise, the novel process can be carried out in the same way as the procedures described in the prior art evaluated, i.e. the  
25 catalyst bed may be a fixed bed, a moving bed or a fluidized bed.

The multimetal oxide materials I to be used according to the invention can be employed either as such (for example after comminution to give a powder or chips) or in the form of moldings  
30 for the novel process.

The preparation of multimetal oxide materials I suitable for the novel process is described in the prior art evaluated at the outset. Depending on the preparation process used, the structure  
35 of the resulting multimetal oxide tends to be amorphous (as described, for example, in WO 00/29105 and in WO 00/29106) or tends to be crystalline (as described, for example, in EP-A 608838, EP-A 962253, EP-A 895809 and DE-A 19835247).

40 The preparation is carried out as a rule by producing a very intimate, preferably finely divided dry blend at atmospheric pressure (1 atm) from sources (starting compounds) of the elemental constituents of the multimetal oxide material and then converting said dry blend into an active oxide by thermal  
45 treatment under an oxidizing (e.g. air), reducing or inert (e.g. N<sub>2</sub>) atmosphere or an atmosphere under reduced pressure. However, the multimetal oxide materials I of DE-A 10033121 which are

prepared by a hydrothermal method can of course also be used for the novel process.

The shaping of the multimetal oxide materials I to give catalyst moldings suitable for the novel process can be effected, for example, as described in DE-A 10118814 and in DE-A 10119933.

According to the invention, preferably used multimetal oxide materials I are those in which  $M^1$  is Te. Furthermore, those multimetal oxide materials I in which  $M^2$  is Nb, Ta, W and/or Ti are advantageous for the novel process. Preferably,  $M^2$  is Nb. The stoichiometric coefficient b of the multimetal oxide active materials I to be used according to the invention is advantageously from 0.1 to 0.6. In a corresponding manner, the preferred range for the stoichiometric coefficient c is from 0.01 to 1 or from 0.05 to 0.4 and advantageous values for d are from 0.01 to 1 or from 0.1 to 0.6. Particularly advantageous multimetal oxide materials I to be used according to the invention are those in which the stoichiometric coefficients b, c and d are simultaneously in the abovementioned preferred ranges. Further suitable stoichiometries according to the invention are those which are disclosed in the documents of the prior art cited at the outset.

Furthermore, those multimetal oxide materials I whose X-ray diffraction pattern has reflections h and i whose peaks are at the diffraction angles  $(2\theta)$   $22.2 \pm 0.5^\circ$  (h) and  $27.3 \pm 0.5^\circ$  (i) are preferably used for the novel process. The half-width of these reflections may be very small or even very pronounced.

Multimetal oxide materials I whose X-ray diffraction pattern has a reflection k whose peak is at  $28.2 \pm 0.5^\circ$  (k) in addition to the reflections h and i are particularly preferred for the novel process.

Preferred according to the invention among the latter in turn are those in which the reflection h is the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and has a half-width of not more than  $0.5^\circ$ , the half-widths of the reflection i and of the reflection k are simultaneously each  $\leq 1^\circ$  and the intensity  $P_k$  of the reflection k and the intensity  $P_i$  of the reflection i fulfill the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , where R is the intensity ratio defined by the formula

$$R = P_i / (P_i + P_k).$$

The X-ray diffraction pattern of these multimetal oxides I preferably has no reflection whose maximum is at  $2\theta = 50 \pm 0.3^\circ$ .

Among these multimetal oxide materials I in turn, those for which  $0.67 \leq R \leq 0.75$  and very particularly preferably those for which R is from 0.70 to 0.75 or R is 0.72 are true are advantageous for the novel process.

The preparation of multimetal oxide materials I which have a reflection i and a reflection k having a half-width of  $\leq 1^\circ$  and which simultaneously fulfill the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$  and may have no reflection whose maximum is at  $2\theta = 50 \pm 0.3^\circ$  can be carried out as described in DE-A 10118814 and DE-A 10119933.

Multimetal oxide materials I are used whose reflection i shows that they contain the i-phase. Another crystalline phase in which multimetal oxide materials I can occur is, for example, the k-phase. It is evident from the presence of the reflections h and k and from the presence of a reflection having a maximum position at  $50 \pm 0.3^\circ$ .

A specific process for the preparation of multimetal oxide materials I which are to be used according to the invention and in which the proportion of the i-phase is dominant is disclosed, for example, in JP-A 11-43314, DE-A 10118814, DE-A 10119933 and the prior application DE-A 10046672, in which the relevant multimetal oxide materials I are recommended as catalysts for the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of ethane to ethylene and as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane or propene to acrylic acid.

According to this, a multimetal oxide material which has the stoichiometry (I) and is a mixture of i-phase and other phases (e.g. k-phase) is first produced in a manner known per se and disclosed in most of the prior art publications cited (for example also as described in the prior application DE-A 10033121). In this mixture the proportion of i-phase can then be increased, for example, by removing the other phases, for example k-phase, under a microscope or washing the multimetal oxide active material with suitable liquids. Suitable liquids of this type are, for example, aqueous solutions of organic acids (e.g. oxalic acid, formic acid, acetic acid, citric acid and tartaric acid), inorganic acids (e.g. nitric acid), alcohols and aqueous hydrogen peroxide solutions. Furthermore, JP-A 7-232071 also discloses a process for the preparation of multimetal oxide

materials I to be used according to the invention and having a pronounced proportion of i-phase.

In a less systematic manner, multimetal oxide materials I to be  
5 used according to the invention and having a pronounced  
proportion of i-phase are obtainable by the preparation method  
published in DE-A 19835247. According to this, a very intimate,  
preferably finely divided, dry blend is produced from suitable  
sources of their elemental constituents and said dry blend is  
10 subjected to a thermal treatment at from 350 to 700°C or from 400  
to 650°C or from 400 to 600°C. The thermal treatment can be  
effected in principle under an oxidizing, reducing or inert  
atmosphere. A suitable oxidizing atmosphere is, for example, air,  
air enriched in molecular oxygen or air depleted in oxygen. The  
15 thermal treatment is preferably carried out under an inert  
atmosphere, for example under molecular nitrogen and/or noble  
gas. Usually, the thermal treatment is carried out at atmospheric  
pressure (1 atm). Of course, the thermal treatment can also be  
carried out under reduced or superatmospheric pressure.

20

If the thermal treatment is carried out under a gaseous  
atmosphere, this may be either stationary or flowing. Altogether,  
the thermal treatment may take up to 24 hours or more.

25 The thermal treatment is preferably first carried out under an  
oxidizing (oxygen-containing) atmosphere (e.g. under air) from  
150 to 400°C or from 250 to 350°C. The thermal treatment is then  
expediently continued under an inert gas at from 350 to 700°C or  
from 400 to 650°C or from 400 to 600°C. Of course, the thermal  
30 treatment can also be effected in such a way that the catalyst  
precursor material is first tableted (if required after being  
powdered, and, if required, with addition of from 0.5 to 2% by  
weight of finely divided graphite) before its thermal treatment  
and is then subjected to the thermal treatment and subsequently  
35 converted into chips.

The thorough mixing of the starting compounds in the preparation  
of multimetal oxide materials I to be used according to the  
invention can be effected very generally in dry or in wet form.

40 If it is effected in dry form, the starting compounds are  
expediently used in the form of finely divided powder and, after  
mixing and, if required, compaction, are subjected to calcination  
(thermal treatment).

45 Preferably, however, the thorough mixing is effected in wet form.  
Usually, the starting compounds are mixed with one another in the  
form of an aqueous solution and/or suspension. The aqueous

material is then dried and is calcined after the drying. The aqueous material is expediently an aqueous solution or an aqueous suspension. The drying process is preferably carried out immediately after the preparation of the aqueous mixture and by spray-drying (the outlet temperatures are as a rule from 100 to 150°C; the spray drying can be carried out by the cocurrent or countercurrent method), which requires a particularly intimate dry blend, especially when the aqueous material to be spray-dried is an aqueous solution.

10

Suitable sources of the elemental constituents when carrying out the preparation of multimetal oxide materials I to be used according to the invention are all those which are capable of forming oxides and/or hydroxides on heating (if necessary in air). Of course, oxides and/or hydroxides of the elemental constituents may also be concomitantly or exclusively used as such starting compounds.

Sources of the element Mo which are suitable according to the invention are, for example, molybdenum oxides, such as molybdenum trioxide, molybdates, such as ammonium heptamolybdate tetrahydrate and molybdenum halides, such as molybdenum chloride.

Suitable starting compounds of the element V which are concomitantly used according to the invention are, for example, vanadyl acetylacetonate, vanadates, such as ammonium metavanadate, vanadium oxides, such as vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ), vanadium halides, such as vanadium tetrachloride ( $VCl_4$ ), and vanadium oxyhalides, such as  $VOCl_3$ . Other vanadium starting compounds which may be concomitantly used are those which contain vanadium in the oxidation state +4.

Suitable sources of the element tellurium according to the invention are tellurium oxides, such as tellurium dioxide, metallic tellurium, tellurium halides, such as  $TeCl_2$ , and also telluric acids, such as orthotelluric acid  $H_6TeO_6$ .

Advantageous antimony starting compounds are antimony halides, such as  $SbCl_3$ , antimony oxides, such as antimony trioxide ( $Sb_2O_3$ ), antimonic acids, such as  $HSb(OH)_6$ , and also antimony oxide salts, such as antimony oxide sulfate  $(SbO)_2SO_4$ .

Niobium sources suitable according to the invention are, for example, niobium oxides, such as niobium pentoxide ( $Nb_2O_5$ ), niobium oxyhalides, such as  $NbOCl_3$ , niobium halides, such as  $NbCl_5$ , and also complex compounds of niobium and organic carboxylic acids and/or dicarboxylic acids, e.g. oxalates and

alcoholates. The Nb-containing solutions used in EP-A 895 809 are of course also suitable as a niobium source.

Regarding all other possible elements  $M^2$ , starting compounds which are particularly suitable according to the invention are the halides, nitrates, formates, oxalates, acetates, carbonates and/or hydroxides. Suitable starting compounds are often also their oxo compounds, for example tungstates or the acids derived therefrom. Ammonium salts are also frequently used as starting compounds.

Other suitable starting compounds for the preparation of the novel multimetal oxide materials I are polyanions of the Anderson type, as described, for example, in Polyhedron 6 No. 2 (1987), 213-218. A further suitable literature source for polyanions of the Anderson type is Kinetics and Catalysis 40 No. 3 (1999), 401 to 404.

Other polyanions suitable as starting compounds are, for example, those of the Dawson or Keggin type. According to the invention, those starting compounds which are converted into their oxides at elevated temperatures, either in the presence or in the absence of oxygen, possibly with liberation of gaseous compounds, are preferred.

The multimetal oxide materials I obtainable in the manner described and to be used according to the invention can be used as such [for example in the form of a powder or after tableting of the powder (frequently with addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite) and subsequent conversion into chips] or in the form of moldings for the novel process.

The shaping to give moldings can be effected, for example, by application to a support, as described in the prior application DE-A 10051419.

The supports to be employed for the multimetal oxide materials I to be used according to the invention are preferably chemically inert, i.e. they substantially do not participate in the course of the catalytic gas-phase oxidation of propane to acrylic acid, which is catalyzed by the multimetal oxide material to be used according to the invention.



According to the invention, particularly suitable materials for the supports are alumina, silica, silicates, such as clay, kaolin, steatite, pumice, aluminum silicate and magnesium silicate, silicon carbide, zirconium dioxide and thorium dioxide.

5

The surface of the support may be either smooth or rough. The surface of the support is advantageously rough since pronounced surface roughness generally results in greater adhesive strength of the applied active material coat.

10

Frequently, the surface roughness  $R_z$  of the support is from 5 to 200  $\mu\text{m}$ , often from 20 to 100  $\mu\text{m}$  (determined according to DIN 4768, Sheet 1 for using a Hommel tester for DIN-ISO measured surface variables, from Hommelwerke, Germany).

15

Furthermore, the support material may be porous or nonporous. The support material is expediently nonporous (total volume of the pores  $\leq 1\%$  by volume, based on the volume of the support).

20 The thickness of the active oxide material coat present on the novel coated catalysts is usually from 10 to 1 000  $\mu\text{m}$ . However, it may also be from 50 to 700  $\mu\text{m}$ , from 100 to 600  $\mu\text{m}$  or from 150 to 400  $\mu\text{m}$ . Possible coat thicknesses are also from 10 to 500  $\mu\text{m}$ , from 100 to 500  $\mu\text{m}$  or from 150 to 300  $\mu\text{m}$ .

25

In principle, any desired geometries of the supports are suitable for the novel process. Their longest dimension is as a rule from 1 to 10 mm. However, spheres or cylinders, in particular hollow cylinders, are preferably used as supports. Advantageous

30 diameters for the spherical supports are from 1.5 to 4 mm. If cylinders are used as supports, their length is preferably from 2 to 10 mm and their external diameter preferably from 4 to 10 mm. In the case of rings, the wall thickness is moreover usually from 1 to 4 mm. Annular supports suitable according to the invention  
35 may also have a length of from 3 to 6 mm, an external diameter of from 4 to 8 mm and a wall thickness of from 1 to 2 mm. However, annular supports may also have a geometry of 7 mm x 3 mm x 4 mm or of 5 mm x 3 mm x 2 mm (external diameter x length x internal diameter).

40

The preparation of coated catalysts to be used according to the invention can be carried out in a very simple manner by preforming active oxide materials of the formula (I), converting them into a finely divided form and finally applying them to the  
45 surface of the support with the aid of a liquid binder. For this purpose, the surface of the support is moistened in a very simple manner with the liquid binder and a coat of the active material

is caused to adhere to the moistened surface by bringing into contact with the finely divided active oxide material of the formula (I). Finally, the coated support is dried. In order to obtain a greater coat thickness, the process can of course be  
5 repeated periodically. In this case, the coated parent body becomes the new support, etc.

The fineness of the catalytically active oxide material of the formula (I) which is to be applied to the surface of the support  
10 is of course adapted to the desired coat thickness. For the coat thickness range of from 100 to 500  $\mu\text{m}$ , for example, suitable active material powders are those in which at least 50% of the total number of powder particles pass through a sieve having a mesh size of from 1 to 20  $\mu\text{m}$  and whose numerical proportion of  
15 particles having a longest dimension above 50  $\mu\text{m}$  is less than 10%. As a rule, the distribution of the longest dimensions of the powder particles corresponds to a Gaussian distribution as a result of the preparation. Frequently, the particle size distribution is as follows:

20

D ( $\mu\text{m}$ )	1	1.5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80.5	76.3	67.1	53.4	41.6	31.7	23	13.1	10.8	7.7	4
25 y	19.5	23.7	32.9	46.6	58.4	68.3	77	86.9	89.2	92.3	96

D ( $\mu\text{m}$ )	48	64	96	128
x	2.1	2	0	0
30 y	97.9	98	100	100

Here:

D = Diameter of the particle,

35 x = the percentage of particles whose diameter is  $\geq D$   
and

y = the percentage of particles whose diameter is  $< D$ .

For carrying out the coating process described on an industrial  
40 scale, the use of, for example, the principle disclosed in DE-A 2909671 and of that disclosed in DE-A 10051419 is advisable, i.e. the supports to be coated are initially taken in a preferably inclined (the angle of inclination is as a rule  $\geq 0^\circ$  and  $\leq 90^\circ$ , in general  $\geq 30^\circ$  and  $\leq 90^\circ$ ; the angle of inclination is  
45 the angle of the center of axis of the rotating container relative to the horizontal) rotating container (for example rotating pan or coating drum). The rotating container transports

the supports, for example spherical or cylindrical ones, under two metering apparatuses arranged one after the other a specific distance apart. The first of the two metering apparatuses expediently corresponds to a nozzle (for example an atomizer  
5 nozzle operated using compressed air), through which the supports rolling in the rotating pan are sprayed with liquid binder and are moistened in a controlled manner. The second metering apparatus is located outside the atomization cone of the liquid binder sprayed in and serves for feeding in the finely divided  
10 oxidic active material (for example via a vibrating conveyor or a powder screw). The support spheres moistened in a controlled manner take up the active material powder fed in, which is compacted by the rolling movement on the outer surface of the support, for example a cylindrical or spherical one, to give a  
15 cohesive coat.

If required, the support provided with a base coat in this manner again passes the spray nozzles in the course of the subsequent revolution, is moistened thereby in a controlled manner in order  
20 to be able to take up a further coat of finely divided oxidic active material in the course of the further movement, etc. (intermediate drying is as a rule not necessary). Finely divided oxidic active material and liquid binder are generally fed in continuously and simultaneously.

25 The removal of the liquid binder can be effected after coating is complete, for example by the action of hot gases, such as  $N_2$  or air. It is noteworthy that the coating process described results in completely satisfactory adhesion of both the successive coats  
30 to one another and of the base coat to the surface of the support.

It is important for the coating method described above that the moistening of the support surface to be coated is carried out in  
35 a controlled manner. Briefly, this means that the support surface is expediently moistened in such a way that, although it has adsorbed liquid binder, no liquid phase as such is visible on the support surface. If the support surface is too moist, the finely divided catalytically active oxide material agglomerates to form  
40 separate agglomerates instead of being adsorbed onto the surface. Detailed information in this context is to be found in DE-A 2909671 and DE-A 10051419.

The abovementioned final removal of the liquid binder used can be  
45 carried out in a controlled manner, for example by evaporation and/or sublimation. In the simplest case, this can be effected by the action of hot gases of corresponding temperature (frequently

- from 50 to 300°C, often 150°C). However, only preliminary drying can be effected by the action of hot gases. The final drying can then be carried out, for example, in a drying oven of any desired design (for example a belt drier) or in the reactor. The
- 5 temperature acting should not be above the calcination temperature used for the preparation of the oxidic active material. Of course, the drying can also be carried out exclusively in a drying oven.
- 10 Regardless of the type and geometry of the support, the following may be used as binders for the coating process: water, monohydric alcohols, such as ethanol, methanol, propanol and butanol, polyhydric alcohols, such as ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol or glycerol, monobasic or polybasic organic
- 15 carboxylic acids, such as propionic acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid or maleic acid, amino alcohols, such as ethanolamine or diethanolamine, and monofunctional or polyfunctional organic amides, such as formamide. Other advantageous binders are solutions consisting of from 20 to 90%
- 20 by weight of water and from 10 to 80% by weight of an organic compound which is dissolved in water and whose boiling point or sublimation temperature at atmospheric pressure (1 atm) is > 100°C, preferably > 150°C. The organic compound is advantageously selected from the abovementioned list of possible
- 25 organic binders. The organic content of abovementioned aqueous binder solutions is preferably from 10 to 50, particularly preferably from 20 to 30, % by weight. Other suitable organic components are monosaccharides and oligosaccharides, such as glucose, fructose, sucrose or lactose, and polyethylene oxides
- 30 and polyacrylates.

What is important is that the preparation of coated catalysts suitable according to the invention can be carried out not only by applying the prepared, finely milled active oxide materials of

35 the formula (I) to the moistened support surface.

Rather, instead of the active oxide material, a finely divided precursor material thereof can also be applied to the moistened support surface (using the same coating process and binder) and

40 the calcination can be carried out after drying of the coated support.

A suitable finely divided precursor material of this type is, for example, that material which is obtainable by first producing a

45 very intimate, preferably finely divided, dry blend from the sources of the elemental constituents of the desired active oxide material of the formula (I) (for example by spray-drying an

aqueous suspension or solution of the sources) and subjecting this finely divided dry blend (if necessary after tableting with addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite) to a thermal treatment for a few hours at from 150 to 350°C, preferably from 250 to 350°C, under an oxidizing (oxygen-containing) atmosphere (e.g. under air) and finally, if required, subjecting it to milling.

After the coating of the supports with the precursor material, calcination is then effected, preferably under an inert gas atmosphere (all other atmospheres are also suitable), at from 360 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C.

Of course, the shaping of multimetal oxide materials (I) which may be used according to the invention can also be effected by extrusion and/or tableting of both finely divided multimetal oxide materials (I) and finely divided precursor material of a multimetal oxide material (I).

Suitable geometries are spheres, solid cylinders and hollow cylinders (rings). The longest dimension of the abovementioned geometries is as a rule from 1 to 10 mm. In the case of cylinders, their length is preferably from 2 to 10 mm and their external diameter preferably from 4 to 10 mm. In the case of rings, the wall thickness is moreover usually from 1 to 4 mm. Annular unsupported catalysts suitable according to the invention may also have a length of from 3 to 6 mm, an external diameter of from 4 to 8 mm and a wall thickness of from 1 to 2 mm. However, annular unsupported catalysts may also have a geometry of 7 mm x 3 mm x 4 mm or of 5 mm x 3 mm x 2 mm (external diameter x length x internal diameter).

Suitable geometries of the multimetal oxide materials (I) to be used for the novel process are of course also all those in DE-A 10101695.

It is essential according to the invention that multimetal oxide materials (I) preferably to be used according to the invention have an X-ray diffraction pattern (in this document, always based on  $\text{CuK}\alpha$  radiation) which has reflections h, i and k whose peaks are at the diffraction angles  $(2\theta)$   $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i) and  $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k),

- the reflection h being the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than  $0.5^\circ$ ,

- the intensity  $P_i$  of the reflection  $i$  and the intensity  $P_k$  of the reflection  $k$  fulfilling the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , where  $R$  is the intensity ratio defined by the formula

5 
$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

and

- the half-width of the reflection  $i$  and that of the reflection  $k$  each being  $\leq 1^\circ$ .
- 10

In this document, the definition of the intensity of a reflection in the X-ray diffraction pattern is based on the definition set out in DE-A 19835247, in DE-A 10051419 and in DE-A 10046672.

15

- This means that, if  $A^1$  is the peak of a reflection 1 and  $B^1$  is the nearest pronounced minimum (minima having reflection shoulders are not taken into account) to the left of the peak  $A^1$ , in the line of the X-ray diffraction pattern when viewed along the intensity axis perpendicular to the  $2\theta$  axis, and, in a corresponding manner,  $B^2$  is the nearest pronounced minimum to the right of the peak  $A^1$  and  $C^1$  is the point at which a straight line drawn from the peak  $A^1$  perpendicular to the  $2\theta$  axis intersects a straight line connecting the points  $B^1$  and  $B^2$ , then the intensity of the reflection 1 is the length of the linear intercept  $A^1C^1$  which extends from the peak  $A^1$  to the point  $C^1$ . The expression minimum means a point at which the slope of a tangent to the curve in a base region of the reflection 1 changes from a negative value to a positive value, or a point at which the slope tends to zero, the coordinates of the  $2\theta$  axis and of the intensity axis being used for specifying the slope.
- 20  
25  
30

- In this document, the half-width is correspondingly the length of the linear intercept between the two intersection points  $H^1$  and  $H^2$  if a line parallel to the  $2\theta$  axis is drawn in the middle of the linear intercept  $A^1C^1$ , where  $H^1$  and  $H^2$  are the respective first intersection point of this parallel line with the above-defined line of the X-ray diffraction pattern to the left and right of  $A^1$ .
- 35

- 40 An exemplary procedure for determining half-width and intensity is also shown in figure 6 in DE-A 10046672.

- In addition to reflections  $h$ ,  $i$  and  $k$ , the X-ray diffraction pattern of advantageous multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention also contains, as a rule, further
- 45

reflections whose peaks are at the following diffraction angles (2 $\theta$ ):

5-                   9.0  $\pm$  0.4° (l),

                  6.7  $\pm$  0.4° (o) and

                  7.9  $\pm$  0.4° (p).

10 It is advantageous if the X-ray diffraction pattern of the catalytically active oxide materials of the formula (I) additionally contains a reflection whose peak is at the following diffraction angle (2 $\theta$ ):

15                   45.2  $\pm$  0.4° (q).

Frequently, the X-ray diffraction pattern of multimetal oxide active materials (I) also contains the reflections 29.2  $\pm$  0.4° (m) and 35.4  $\pm$  0.4° (n).

20 If the catalytically active oxide material of the formula (I) contains a k-phase, its X-ray diffraction pattern generally also contains further reflections whose peaks are at the following diffraction angles: (2 $\theta$ ):

25                   36.2  $\pm$  0.4° and

                  50.0  $\pm$  0.4°.

30 If the reflection h is assigned the intensity 100, it is advantageous according to the invention if the reflections i, l, m, n, o, p, q have the following intensities on the same intensity scale:

35                   i:   from 5 to 95, frequently from 5 to 80, in some cases  
                              from 10 to 60;

                  l:   from 1 to 30;

40                   m:   from 1 to 40;

                  n:   from 1 to 40;

                  o:   from 1 to 30;

45                   p:   from 1 to 30 and



q: from 5 to 60.

If the X-ray diffraction pattern contains any of the abovementioned additional reflections, the half-width thereof is as a rule  $\leq 1^\circ$ .

All data in this document which are based on an X-ray diffraction pattern relate to an X-ray diffraction pattern produced using Cu-K $\alpha$  radiation (Siemens diffractometer Theta-Theta D-5000, tube voltage: 40 kV, tube current: 40 mA, aperture V20 (variable), collimator V20 (variable), secondary monochromator (0.1 mm), detector aperture (0.6 mm), measuring interval ( $2\theta$ ):  $0.02^\circ$ , measuring time per step: 2.4 s, detector: scintillation counter).

15 The specific surface area of multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention is often from 1 to 30 m<sup>2</sup>/g (BET surface area, nitrogen).

In the novel process, freshly prepared catalysts to be used according to the invention are preferably first exposed to a reaction gas starting mixture which has a high steam content, based on propane present (i.e. in the composition range A).

If the novel process is carried out at as a fixed-bed oxidation, it is expediently effected in a tube-bundle reactor whose catalyst tubes are loaded with the catalyst. Usually, a liquid, as a rule a salt bath, is passed as a heating medium around the catalyst tubes.

30 Considered over the reactor, the reaction gas mixture is fed in the catalyst tubes either cocurrently or countercurrently relative to the salt bath. The salt bath itself may flow entirely parallel to the catalyst tubes. However, a transverse flow can also be superposed on said parallel flow. Overall, the salt bath may also execute meandering flow around the catalyst tubes, which flow is cocurrent or countercurrent relative to the reaction gas mixture, considered over the reactor. Tube-bundle reactors suitable for the novel process are disclosed, for example, in EP-A 700714 and EP-A 700893. In the novel process, the propane space velocity over the catalyst load may be, for example, from 10 to 500 l(S.T.P.)/l.h. The space velocity of the reaction gas starting mixture is frequently from 100 to 10 000, often from 500 to 5 000, l(S.T.P.)/l.h.

In the novel process, the reaction gas starting mixture can be preheated to the reaction temperature before being fed to the reaction zone containing the catalysts.

- 5 Of course, the novel process gives a product gas mixture which does not consist exclusively of acrylic acid. Rather, in addition to unconverted propane, the product gas mixture contains secondary components, such as propene, acrolein,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , acetic acid, propionic acid, etc., from which the acrylic acid  
10 has to be separated.

- Since both the amount of steam contained in the product gas mixture and the formation of acetic and propionic acid as byproducts are limited by the novel procedure, this separation  
15 can be effected as generally known from the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to acrylic acid.

- This means that the acrylic acid contained can be taken up from the product gas mixture, for example by absorption with a  
20 high-boiling inert hydrophobic organic solvent (for example a mixture with diphenyl ether and diphenyl, which, if required, may also contain additives, such as dimethyl phthalate). The resulting mixture of absorbent and acrylic acid can then be worked up in a manner known per se by rectification, extraction  
25 and/or crystallization to give the pure acrylic acid. Alternatively, the basic separation of the acrylic acid from the product gas mixture can also be effected by fractional condensation, as described, for example, in DE-A 19924532.

- 30 The resulting acrylic acid condensate can then be further purified, for example by fractional crystallization (e.g. suspension crystallization and/or layer crystallization).

- The residual gas mixture remaining in the basic separation with  
35 the acrylic acid contains in particular unconverted propane and possible unconverted propene. This can be separated from the residual gas mixture, for example by fractional rectification under superatmospheric pressure, and then recycled to the novel gas-phase oxidation. However, it is more advantageous to bring  
40 the residual gas into contact, in an extraction apparatus, with a hydrophobic organic solvent (for example by passing through said residual gas) which is capable of absorbing the propane and any propene preferentially.

- 45 By subsequent desorption and/or stripping with air, the absorbed propane and any propene can be liberated again and can be recycled to the novel process. In this way, economical total

propane conversions can be achieved. However, the acrylic acid can of course also be separated from the product gas mixture by the procedure described in DE-A 10059122.

- 5 A noteworthy feature of the novel process is that it permits high selectivity with respect to the acrylic acid formation in combination with a reduced steam requirement.

The multimetal oxide materials I to be used according to the  
10 invention can of course also be used in the novel process in a form diluted with finely divided, e.g. colloidal, materials, such as silica, titanium dioxide, alumina, zirconium oxide and niobium oxide.

- 15 The dilution mass ratio may be up to 9 (diluent) : 1 (active material), i.e. possible dilution mass ratios are, for example, 6 (diluent) : 1 (active material) and 3 (diluent) : 1 (active material). The diluent can be incorporated before and/or after the calcination. If the incorporation is effected before the  
20 calcination, the diluent must be chosen so that it is substantially retained as such during the calcination. This is as a rule true, for example, in the case of oxides calcined at correspondingly high temperatures.

- 25 Catalysts consumed in the novel process can be regenerated repeatedly by loading with oxygen-containing gases, e.g. air or air depleted in oxygen or enriched with oxygen, to which steam may also have been added, at temperatures  $\leq$  reaction temperature.

### 30 Examples

A) Preparation of a multimetal oxide I catalyst to be used according to the invention

- 35 1287.25 g of ammonium metavanadate (77.5% by weight of  $V_2O_5$ , from G.f.E., Nuremberg, Germany) were dissolved with stirring at 80°C in 44.6 l of water in a stainless steel container. A clear yellowish solution formed. This solution was cooled to 60°C and then 1683.75 g of telluric acid (99% by weight of  $H_6TeO_6$ , from  
40 Fluka) and then 5868.0 g of ammonium heptamolybdate (81.5% by weight of  $MoO_3$ , from Starck) was stirred in in succession in said order while maintaining the 60°C. A deep red solution A formed. In a second stainless steel container, 1599.0 g of ammonium niobium oxalate (21.1% by weight of Nb from Starck, Goslar, Germany) were  
45 dissolved at 60°C in 8.3 l of water to form a solution B. The two solutions A and B were cooled to 30°C and combined with one another at this temperature, the solution B being stirred into

the solution A. Stirring in was effected continuously in the course of 10 minutes. An orange aqueous suspension formed.

This suspension was then spray-dried ( $T_{\text{Receiver}} = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{in}} = 240^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{out}} = 110^{\circ}\text{C}$ , duration of drying: 1.5 h, spray tower from Nipolosa). The resulting spray-dried material was likewise orange. 1% by weight of finely divided graphite (sieve analysis: min. 50% by weight  $< 24 \mu\text{m}$ , max. 10% by weight  $> 24 \mu\text{m}$  and  $< 48 \mu\text{m}$ , max. 5% by weight  $> 48 \mu\text{m}$ , BET surface: from 6 to 10  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was mixed into the spray-dried material.

The resulting mixture was compacted (compressed) to give hollow cylinders (rings) having the geometry  $16 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  (external diameter  $\times$  height  $\times$  internal diameter), in such a way that the resulting lateral compressive strength of the rings was about 10 N.

200 g of these rings was calcined in two 100 g portions in succession in a rotary sphere oven according to figure 1 (quartz glass sphere having an internal volume of 1 liter; 1 = oven housing, 2 = rotating flask, 3 = heated space, 4 = nitrogen/air stream). For this purpose, the content of the rotary sphere oven was heated from  $25^{\circ}\text{C}$  to  $275^{\circ}\text{C}$  with a linear heating ramp in the course of 27.5 minutes under an air stream of  $50 \text{ l (S.T.P.)/h}$  and was kept at this temperature while maintaining the air stream for 1 hour. Heating was then effected from  $275^{\circ}\text{C}$  to  $600^{\circ}\text{C}$  with a linear heating ramp in the course of 32.5 minutes, the air stream being replaced by a nitrogen stream of  $50 \text{ l (S.T.P.)/l}$ .  $600^{\circ}\text{C}$  and nitrogen stream were maintained for 2 hours and the entire oven was then left to cool to  $25^{\circ}\text{C}$  while maintaining the nitrogen stream. Black tablets having the composition  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.15}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_x$  resulted.

The tablets were dry-milled to a particle size of  $< 100 \mu\text{m}$  in a Retsch mill. 150 g of the milled material were stirred into 1 500 ml of a 10% strength by weight aqueous  $\text{HNO}_3$  solution in the course of 7 hours at  $70^{\circ}\text{C}$  under reflux and the solid was filtered off from the resulting suspension and was washed nitrate-free with water. The filter cake was dried overnight under air at  $110^{\circ}\text{C}$  in a muffle furnace. The resulting active material had the composition  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.27}\text{Te}_{0.12}\text{Nb}_{0.13}\text{O}_x$ .

75 g of the active material powder obtained were applied to 300 g of spherical supports having a diameter of  $2.2 - 3.2 \text{ mm}$  (support material = steatite from Ceramtec, Germany, total pore volume  $\leq 1\%$  by volume, based on the total support volume;  $R_z = 45 \mu\text{m}$ ). For this purpose, the supports were initially taken in a coating drum

having an internal volume of 2 l (angle of inclination of the central axis of the drum relative to the horizontal =  $30^\circ$ ). The drum was caused to rotate at 25 revolutions per minute. About 30 ml of a mixture of glycerol and water (glycerol:water weight ratio = 1:3) were sprayed onto the supports over 60 minutes via an atomizer nozzle operated with 300 l(S.T.P.)/h of compressed air. The nozzle was installed in such a way that the spray cone wet the supports transported in the drum by metal driver plates to the uppermost point of the inclined drum, in the upper half of the rolling zone. The finely divided active material powder was introduced into the drum via a powder screw, the powder feed being located inside the rolling zone but below the spray cone. Through periodic repetition of wetting and powder metering, the support provided with the base coat itself became the support in the subsequent period.

After coating was complete, the coated supports were dried for 16 hours at  $120^\circ\text{C}$  in a through-circulation drying oven (from Binder, Germany, internal volume 53 l). Glycerol was removed by a subsequent 2-hour heat treatment at  $150^\circ\text{C}$  under air. A coated catalyst S to be used according to the invention and containing 20% by weight of active material was obtained.

B) Carrying out the novel process and a comparative process

In each case 35 g of freshly prepared coated catalyst S were installed in a single-tube reactor (tube length: 140 cm, internal diameter: 8.5 mm, external diameter: 60 mm, V2A stainless steel, catalyst bed length: 54.5 cm, a 30 cm long preliminary bed of steatite beads from Ceramtec (2.2 - 3.2 mm diameter) additionally for warming up the reaction gas starting mixture, the reaction tube was furthermore finally filled with the same steatite beads after the catalyst zone) which was heated by electric heating mats. At a mat temperature of  $350^\circ\text{C}$ , the coated catalyst was installed in the tube reactor in air.

Thereafter, in four experiments W, X, Y and Z independent of one another, four fresh tube reactor catalyst loads were loaded for 48 hours, at a heating mat temperature of  $350^\circ\text{C}$ , with the following reaction gas starting mixtures W, X, Y and Z:

W: 3.3% by volume of propane, 10% by volume of  $\text{O}_2$ , 40% by volume of  $\text{N}_2$ , 46.7% by volume of  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
X: 3.3% by volume of propane, 10% by volume of  $\text{O}_2$ , 40% by volume of  $\text{N}_2$ , 46.7% by volume of  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
Y: 3.3% by volume of propane, 10% by volume of  $\text{O}_2$ , 70% by volume of  $\text{N}_2$ , 16.7% by volume of  $\text{H}_2\text{O}$ ;

23

Z: 3.3% by volume of propane, 10% by volume of O<sub>2</sub>, 86.7% by volume of N<sub>2</sub>, 0% by volume of H<sub>2</sub>O.

The residence time (based on the catalyst bed volume) was 2.4 seconds in all cases. The operating pressure was 2 bar absolute in all cases.

At the end of the 48 hours, the reaction tubes were further loaded with the following reaction gas starting mixture compositions while maintaining the residence time, and the following results were obtained after a further operating time of 4 hours (with a single pass through the reaction tube, T<sub>M</sub> = heating mat temperature used):

15 W (according to the invention): 3.3% by volume of propane,  
10% by volume of O<sub>2</sub>,  
86.7% by volume of N<sub>2</sub>,  
0% by volume of H<sub>2</sub>O,  
T<sub>M</sub> = 390°C,  
20 propane conversion in a single  
pass through the reaction tube  
(C<sub>p</sub>): 25 mol %,  
selectivity S<sub>AA</sub> of the acrylic  
acid formation in a single pass  
25 through the reaction tube:  
50 mol %.

Z (comparison to W): 3.3% by volume of propane,  
10% by volume of O<sub>2</sub>,  
30 86.7% by volume of N<sub>2</sub>, 0% by volume of H<sub>2</sub>O,  
T<sub>M</sub> = 390°C,  
C<sub>p</sub> = 25 mol %,  
S<sub>AA</sub> = 40 mol %.

35 X (according to the invention): 3.3% by volume of propane,  
10% by volume of O<sub>2</sub>,  
70% by volume of N<sub>2</sub>,  
16.7% by volume of H<sub>2</sub>O,  
T<sub>M</sub> = 370°C,  
40 C<sub>p</sub> = 25 mol %,  
S<sub>AA</sub> = 70 mol %.

Y (comparison to X): 3.3% by volume of propane,  
10% by volume of O<sub>2</sub>, 70% by volume of N<sub>2</sub>,  
45 16.7% by volume of H<sub>2</sub>O,  
T<sub>M</sub> = 385°C,

24

$C_p = 25 \text{ mol } \%$ ,  
 $S_{AA} = 50 \text{ mol } \%$ .

The results obtained demonstrate the advantageousness of the  
5 novel procedure.

10

15

20

25

30

35

40

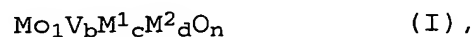
45



We claim:-

1. A process for the preparation of acrylic acid by  
5 heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane in the  
gas phase, in which a reaction gas starting mixture  
containing propane, molecular oxygen and at least one diluent  
gas is passed at elevated temperatures over a multimetal  
oxide material having the stoichiometry I

10



where

15

$\text{M}^1$  is Te and/or Sb,

$\text{M}^2$  is at least one of the elements from the group consisting  
of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni,  
Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,

b is from 0.01 to 1,

20

c is from > 0 to 1,

d is from > 0 to 1 and

n is a number which is determined by the valency and  
frequency of the elements other than oxygen in (I),

25

and the propane is thereby partially oxidized to acrylic  
acid, wherein the composition of the reaction gas starting  
mixture is changed at least once while the process is being  
carried out, in such a way that the proportion of the diluent  
gas steam contained in the reaction gas starting mixture  
30 before the change and relative to the molar amount of propane  
contained in the reaction gas starting mixture is lower after  
the change.

35

2. A process as claimed in claim 1, wherein the following molar  
ratios are present in the reaction gas starting mixture  
before its composition is changed:

Propane:oxygen:H<sub>2</sub>O:other diluent gases =  
1:(0.1-10):(0.1-50):(0-50).

40

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the following  
molar ratios are present in the reaction gas starting mixture  
after its composition has been changed:

Propane:oxygen:H<sub>2</sub>O:other diluent gases =  
1:(0.1-10):(0-30):(0-30).

45

26

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the reaction temperature before the composition of the reaction gas starting mixture is changed is from 250 to 550°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane

#### 5 Abstract

Acrylic acid is prepared by heterogeneously catalyzed partial oxidation of propane by a process in which the steam content of the reaction gas starting mixture is reduced in the course of the process.

15

20

25

30

35

40

45

BEST AVAILABLE COPY

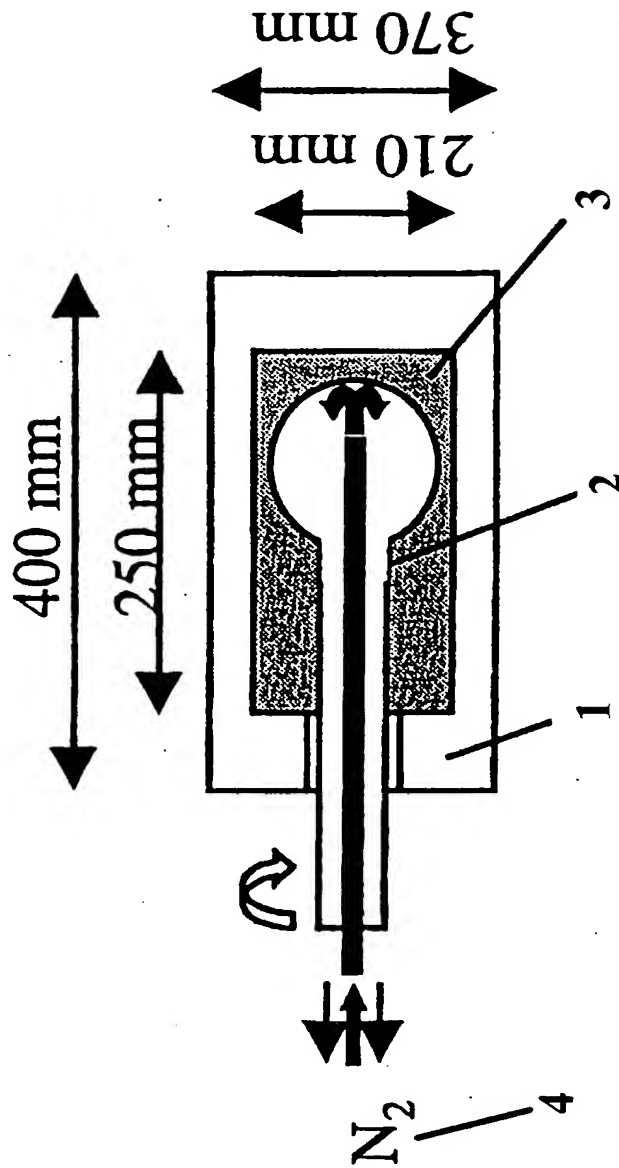


Fig. 1